

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09302170
PUBLICATION DATE : 25-11-97

APPLICATION DATE : 14-05-96
APPLICATION NUMBER : 08119208

APPLICANT : MITSUI PETROCHEM IND LTD;

INVENTOR : TANAKA HARUHIKO;

INT.CL. : C08L 23/26 B32B 1/02 B32B 27/28 B32B 27/32 C08K 3/22 C08K 3/24 C08K 3/34
C08K 5/00 C08K 5/098 C08L 23/00

TITLE : MODIFIED POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION, EASILY RECYCLABLE RESIN
COMPOSITION, MULTILAYERED LAMINATE AND CONTAINER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modified polyethylene resin composition
comprising a specific modified polyethylene resin, a specific antioxidizing agent and a
specific metal compound such as a metal oxide in a specified ratio, excellent in stream
barrier property, impact resistance and recyclability and useful for multilayered laminates,
etc.

SOLUTION: This modified polyethylene resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a
modified polyethylene resin produced by grafting an unsaturated carboxylic acid
(derivative) such as maleic anhydride to a polyethylene resin, such as ethylene- α -olefin
copolymer, having a density of 0.88-0.97g/cm³ in a graft modification degree
of 0.05-0.5wt.% and (B) 0.01-0.4 pt.wt. of one or more kinds of metal oxides (e.g.
hydrotalcite) selected from the group consisting of metal oxides, metal hydroxides, metal
carbonates, metal sulfates, metal silicates and higher fatty acid metal salts. An easily
recyclable resin composition is obtained from the modified polyethylene resin composition,
a polyolefin resin and ethylene-vinyl alcohol copolymer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302170

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C08L 23/26	KEG	C08L 23/26	KEG
B32B 1/02		B32B 1/02	
27/28	102	27/28	102
27/32		27/32	Z
C08K 3/22	KEC	C08K 3/22	KEC
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全11頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-119208

(22) 出願日 平成8年(1996)5月14日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 河内 秀史
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 田中 晴彦
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 変性ポリエチレン樹脂組成物、易リサイクル性樹脂組成物、多層積層体および容器

(57) 【要約】

【課題】 水蒸気バリアー性、耐衝撃性、リサイクル性に優れた多層積層体からなる容器を得る。

【解決手段】 (A) 密度0.88~0.97 g/cm³のポリエチレン樹脂を不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリエチレン樹脂100重量部に対して、酸化防止剤0.01~0.5重量部および金属化合物0.01~0.4重量部を含み、グラフト変性率が0.05~0.5重量%である変性ポリエチレン樹脂組成物からなる接着剤層と、(B) ポリオレフィン樹脂からなる層と、(C) エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる層と、(D) (A)~(C)成分を含む易リサイクル性樹脂組成物からなるリサイクル層とが積層された多層積層体からなる容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a1) 密度0.88~0.97 g/cm³のポリエチレン樹脂を不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリエチレン樹脂と、(a2) 酸化防止剤と、(a3) 金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属ケイ酸塩および高級脂肪酸の金属塩からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物とを含む組成物であって、グラフト変性率が0.05~0.5重量%であり、各成分の配合割合が変性ポリエチレン樹脂(a1) 100重量部に対して酸化防止剤(a2) 0.01~0.5重量部、金属化合物(a3) 0.01~0.4重量部であることを特徴とする変性ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項2】 ポリエチレン樹脂がエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項1記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項3】 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体が無水マレイン酸であることを特徴とする請求項1または2記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項4】 金属化合物(a3) が天然または合成ハイドロタルサイトであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項5】 接着用組成物であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項6】 (A) 請求項1ないし5のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物、

(B) ポリオレフィン樹脂、および

(C) エチレン・ビニルアルコール共重合体を含むことを特徴とする易リサイクル性樹脂組成物。

【請求項7】 ポリオレフィン樹脂(B) が密度0.92~0.97 g/cm³のポリエチレンであることを特徴とする請求項6記載の易リサイクル性樹脂組成物。

【請求項8】 (A)、(B) および(C) 成分からなる組成物が(A) 成分からなる層と、(B) 成分からなる層と、(C) 成分からなる層とが積層された多層積層体のリサイクル品であることを特徴とする請求項6または7記載の易リサイクル性樹脂組成物。

【請求項9】 (A)、(B) および(C) 成分からなる組成物が(A) 成分からなる層と、(B) 成分からなる層と、(C) 成分からなる層と、(A)、(B) および(C) 成分含む易リサイクル性樹脂組成物からなるリサイクル層とが積層された多層積層体のリサイクル品であることを特徴とする請求項6または7記載の易リサイクル性樹脂組成物。

【請求項10】 (A) 請求項1ないし5のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物からなる層が、

(B) ポリオレフィン樹脂からなる層と、

(C) エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる層と

の間に積層されていることを特徴とする多層積層体。

【請求項11】 (B) / (A) / (C) / (A) / (B) の各層の積層体からなる請求項10記載の多層積層体。

【請求項12】 (A) 請求項1ないし5のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物からなる層が、

(C) エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる層と、

(D) 請求項6ないし9のいずれかに記載の易リサイクル性樹脂組成物からなる層との間に積層されていることを特徴とする多層積層体。

【請求項13】 (D) / (A) / (C) / (A) / (D) の各層の積層体からなる請求項12記載の多層積層体。

【請求項14】 (B) ポリオレフィン樹脂からなる層がさらに積層された請求項12または13記載の多層積層体。

【請求項15】 (B) / (D) / (A) / (C) / (A) / (D)、(B) / (D) / (A) / (C)、または(B) / (D) / (A) / (C) / (A) / (D) / (C) の各層の積層体からなる請求項14記載の多層積層体。

【請求項16】 請求項10ないし15のいずれかに記載の多層積層体からなることを特徴とする容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、変性ポリエチレン樹脂組成物、この組成物を含む易リサイクル性樹脂組成物、この組成物からなる層が積層された多層積層体、およびこの多層積層体からなる容器に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどはその種類によって水蒸気バリアー性、耐衝撃性、耐熱性など優れた特性を有するか、ガスバリアー性が十分ではないので、ガスバリアー性に優れたエチレン・ビニルアルコール共重合体と組合わせて使用される。

【0003】例えばガスバリアー性に優れたエチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)と水蒸気バリアー性、耐衝撃性の優れたポリエチレン(PE)とを組合わせた多層プラスチックボトルは、小型の食品包装容器や大型の自動車用ガソリンタンクとして広く使われている。その多層構成は図1に示すような6層構造が一般的であり、PE層1とEVOH層2との間に接着性樹脂層3が使用され、PE層1とEVOH層2との層間接着力を高めている。

【0004】このようなボトルを製造する多層ブロー成形においては、一般的に約30~40%のスクラップ

(バリ)が生じ、その再生利用は経済的な見地から不可避である。したがって、図1に示すように、バリ、スク

ラップ等からなるリサイクル層4が特別に層構成として用いられる。このリサイクル層4はPE、EVOH、接着性樹脂の3成分混合物であるが、一般にPEとEVOHとは相溶性が悪いため、この混合物は押出が不安定になり、ひいては多層製品の外觀不良につながったり、衝撃強度等の機械強度の低下が発生する。そのためリサイクル層4には、通常PEの未使用品に性能低下を起こさない程度に再生品を少量ブレンドして使用しており、再生品を十分に有効活用しているとは言い難い。

【0005】ここで接着性樹脂はPEとEVOHとの相溶性を改善するための相溶化剤としてある程度の役割を果たしているが、従来の接着性ポリエチレン樹脂では性能が不十分であった。

【0006】そこで、多層積層体においてPEとEVOHに対して優れた接着力を有し、かつ不要部分を再生利用する際に相溶化剤として優れた機能を発揮する接着性樹脂が求められていた。

【0007】このほか水蒸気バリアー性、耐熱性に優れたポリプロピレン(PP)その他のポリオレフィンとEVOHとを組合わせて用いる場合も同様の問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体に対して優れた接着性を有し、かつ両者の相溶性に優れた変性ポリエチレン樹脂組成物を提供することである。

【0009】本発明の他の目的は、ポリオレフィン樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体との相溶性が改善されており、両者が均一に分散して優れた衝撃強度その他の特性を有する易リサイクル性樹脂組成物を提供することである。

【0010】本発明のさらに他の目的は上記のような変性ポリエチレン樹脂組成物または易リサイクル性樹脂組成物を用い、優れた特性を有する多層積層体およびこれからなる容器を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は次の変性ポリエチレン樹脂組成物、易リサイクル性樹脂組成物、多層積層体および容器である。

(1) (A) (a1) 密度0.88~0.97g/cm³のポリエチレン樹脂を不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性した変性ポリエチレン樹脂と、(a2) 酸化防止剤と、(a3) 金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属ケイ酸塩および高級脂肪酸の金属塩からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物とを含む組成物であって、グラフト変性率が0.05~0.5重量%であり、各成分の配合割合が変性ポリオレフィン樹脂(a1)100重量部に対して酸化防止剤(a2)0.01~0.5重量部、金属化合物

(a3)0.01~0.4重量部であることを特徴とする変性ポリエチレン樹脂組成物。

(2) ポリエチレン樹脂がエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする上記(1)記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

(3) 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体が無水マレイン酸であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

(4) 金属化合物(a3)が天然または合成ハイドロタルサイトであることを特徴とする上記(1)ないし

(3)のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

(5) 接着用組成物であることを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

(6) (A) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物、

(B) ポリオレフィン樹脂、および

(C) エチレン・ビニルアルコール共重合体を含むことを特徴とする易リサイクル性樹脂組成物。

(7) ポリオレフィン樹脂(B)が密度0.92~0.97g/cm³のポリエチレンであることを特徴とする上記(6)記載の易リサイクル性樹脂組成物。

(8) (A)、(B)および(C)成分からなる組成物が(A)成分からなる層と、(B)成分からなる層と、

(C)成分からなる層とが積層された多層積層体のリサイクル品であることを特徴とする上記(6)または

(7)記載の易リサイクル性樹脂組成物。

(9) (A)、(B)および(C)成分からなる組成物が(A)成分からなる層と、(B)成分からなる層と、

(C)成分からなる層と、(A)、(B)および(C)成分を含む易リサイクル性樹脂組成物からなるリサイクル層とが積層された多層積層体のリサイクル品であることを特徴とする上記(6)または(7)記載の易リサイクル性樹脂組成物。

(10) (A) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物からなる層が、

(B) ポリオレフィン樹脂からなる層と、

(C) エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる層との間に積層されていることを特徴とする多層積層体。

(11) (B)/(A)/(C)/(A)/(B)の各層の積層体からなる上記(10)記載の多層積層体。

(12) (A) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の変性ポリエチレン樹脂組成物からなる層が、

(C) エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる層と、

(D) 請求項6ないし9のいずれかに記載の易リサイクル性樹脂組成物からなる層との間に積層されていることを特徴とする多層積層体。

(13) (D)/(A)/(C)/(A)/(D)の各

層の積層体からなる上記(12)記載の多層積層体。

(14) (B) ポリオレフィン樹脂からなる層がさらに積層された上記(12)または(13)記載の多層積層体。

(15) (B) / (D) / (A) / (C) / (A) / (D)、(B) / (D) / (A) / (C)、または (B) / (D) / (A) / (C) / (A) / (D) / (C) の各層の積層体からなる上記(14)記載の多層積層体。

(16) 上記(10)ないし(15)のいずれかに記載の多層積層体からなることを特徴とする容器。

【0012】《変性前ポリエチレン樹脂》本発明で

(A) 成分の変性ポリエチレン樹脂組成物に用いる変性前のポリエチレン樹脂は、密度0.88~0.97 g/cm³、好ましくは0.89~0.96 g/cm³のポリエチレン樹脂である。このようなポリエチレン樹脂はエチレンの単独重合体であってもよいし、エチレンと他のオレフィンとの共重合体であってもよい。エチレンと共重合する上記オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数2~10の α -オレフィンなどがあげられる。

【0013】本発明においては、変性前のポリエチレン樹脂としてはエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましい。エチレンと共重合させる α -オレフィンとしては、上記 α -オレフィンがあげられるが、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

【0014】エチレン・ α -オレフィン共重合体において、エチレンから導かれる構造単位は80モル%以上100モル%未満、好ましくは90~99モル%、 α -オレフィンから導かれる構造単位は0モル%を超え20モル%以下、好ましくは1~10モル%であるのが望ましい。変性前のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、ASTM D1238Dによる190℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート〔MFR(190℃)〕が20~0.001 g/10分、好ましくは10~0.1 g/10分であるものが望ましい。

【0015】本発明で使用する変性前のポリエチレン樹脂の製造方法は特に限定されず、例えばチタン(Ti)系、バナジウム(V)系、ジルコニウム(Z)系などの触媒を用いて、公知の方法で調製することができる。

【0016】《変性ポリエチレン樹脂(a1)》本発明で用いる変性ポリエチレン樹脂(a1)は、上述した変性前のポリエチレン樹脂を不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性したグラフト変性物である。

【0017】上記不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテ

ラヒドロフタル酸、エンドシス-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸(ナジック酸〔商標〕)等の不飽和カルボン酸、およびこれらの酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステル等の誘導体などがあげられる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸もしくはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸(商標)、またはこれらの酸無水物が好適である。

【0018】ポリエチレン樹脂のグラフト変性は公知の方法で行うことができ、例えば前記ポリエチレン樹脂を有機溶媒に溶解し、次いで得られた溶液に不飽和カルボン酸またはその誘導体およびラジカル開始剤などを加え、通常60~350℃、好ましくは80~190℃の温度で、0.5~15時間、好ましくは1~10時間反応させることにより行われる。

【0019】上記の有機溶媒は、ポリエチレン樹脂を溶解することができる有機溶媒であれば特に制限なく使用することができる。このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒などがあげられる。

【0020】また別のグラフト変性方法として、押出機などを使用して、無溶媒で、ポリエチレン樹脂と、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体とを反応させて変性ポリエチレン樹脂(a1)を調製することができる。この場合の反応条件は、反応温度が通常ポリエチレン樹脂の融点以上、具体的には120~350℃、反応時間が通常0.5~10分間である。

【0021】公知のいずれのグラフト変性方法を採用するにしても、上記グラフトモノマーとしての不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を効率よくグラフト共重合させるために、ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。

【0022】上記ラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステル、例えばベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3, 1, 4-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルフェニルアセテート、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチルペル-*sec*-オクトエート、*t*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよび*t*-ブチルペルジエチルアセテート；アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが用いられる。これらの中ではジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチル

ペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 4-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。ラジカル開始剤は、変性前のポリエチレン樹脂100重量部に対して、通常0.001~1重量部の割合で用いられる。

【0023】本発明で用いる変性ポリエチレン樹脂(a1)中における不飽和カルボン酸もしくはその誘導体から誘導されるグラフト基のグラフト量(グラフト変性率)は通常0.05~10重量%、好ましくは0.05~5重量%となるグラフト量が望ましい。

【0024】(a1)成分としては前記変性ポリエチレン樹脂を単独で使用することもできるし、変性ポリエチレン樹脂に変性前(未変性)のポリエチレン樹脂および/またはオレフィン系エラストマーなど他の樹脂をブレンドしたブレンド物を使用することもできる。(a1)成分として変性ポリエチレン樹脂を用いる場合およびブレンド物を使用する場合とも、変性ポリエチレン樹脂組成物(A)全重量に占めるグラフト基の割合(グラフト変性率)は0.05~0.5重量%、好ましくは0.08~0.5重量%とする。

【0025】変性ポリエチレン樹脂(a1)に配合される上記オレフィン系エラストマーとしては、例えばポリイソブチレン、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・1-ブテンゴム、エチレン・1-オクテンゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴムなどがあげられる。またこれらのオレフィン系エラストマーを前記不飽和カルボン酸もしくはその誘導体で変性した変性エラストマーも例示することができる。これらの中では、ポリイソブチレン、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・1-ブテンゴム、エチレン・1-オクテンゴム、およびこれらの変性物が好ましい。オレフィン系エラストマーは本発明の性能を損わない範囲で使用することができるが、その配合量は通常変性ポリエチレン樹脂100重量部に対して30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。

【0026】《酸化防止剤(a2)》本発明において変性ポリエチレン樹脂(A)に配合される酸化防止剤(a2)としては、通常ポリオレフィンに用いられているフェノール系抗酸化剤、リン系抗酸化剤、イオウ系抗酸化剤等を単独でまたは組合せて使用することができるが、フェノール系抗酸化剤とリン系抗酸化剤とを組合せて使用するのが好ましい。

【0027】上記フェノール系抗酸化剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、o-tert-ブチル-p-クレゾール(BHA)、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネー

ト]メタン(イルガノックス1010)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)(SWP)、1, 1-ビス(4-オキシフェニル)シクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼン)、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、p-ヒドロキシジフェニルアミン、トコフェロール等のヒドロキシクロマン誘導体などがあげられる。

【0028】前記リン系抗酸化剤としては、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト(イルガフォス168)、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジフォスファイト(Mark PEP-36)、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジフォスファイト(PEPQ)などが例示できる。

【0029】前記イオウ系抗酸化剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート(DLTP)、ジステアリルチオジプロピオネート(DSTP)等が例示される。酸化防止剤(a2)の配合量は、変性ポリエチレン樹脂(a1)100重量部に対して0.01~0.5重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.01~0.3重量部である。2種以上の酸化防止剤(a2)を併用する場合は、合計量が上記範囲となるように配合する。本発明ではフェノール系抗酸化剤とリン系抗酸化剤との併用が好ましいが、この場合のフェノール系抗酸化剤とリン系抗酸化剤との重量比は5:1~1:5であるのが好ましい。

【0030】《金属化合物(a3)》本発明において変性ポリエチレン樹脂(A)に配合される金属化合物(a3)の金属としては、IUPAC無機化学命名法改訂版(1989)による族番号1~18で表示される長周期型の元素の周期表において、1, 2, 3, 4, 5, 12, 13または14族に属する元素があげられ、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、チタン等が好適に使用される。

【0031】またこれらの金属化合物(a3)として好適に使用されるものとしては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン等の金属酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、オルソチタン酸等の金属水酸化物；炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩；硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム等の金属硫酸塩；メタケイ酸ナトリウム、無水ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸リチウ

ム、無水ケイ酸リチウム、メタケイ酸カリウム、無水ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、メタケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム等の他、アルミケイ酸塩等のケイ酸塩などがあげられる。これらは天然品、合成品いずれでもよく、2種以上の混合物でもよい。天然品にはタルク、ベントナイト、ハイドロタルサイト等も例示される。

【0032】また高級脂肪酸の金属塩としては、炭素数7~23、特に11~21のカルボン酸の金属塩があげられ、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸などの直鎖脂肪族カルボン酸のナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩を好適に使用することができる。

【0033】これらの金属化合物(a3)は、固体の場合粒度が細かいほど好ましいが、少なくとも150 μ m以下、特に40 μ m以下の平均粒径があれば十分である。また形状は扁平、塊状、針状その他の形状であってもよいが、好ましくは丸みを帯びた形状、特に球状が好適である。

【0034】金属化合物(a3)の配合量は、変性ポリエチレン樹脂(a1)100重量部に対して0.01~0.4重量部であることが好ましい。2種以上の金属化合物(a3)を併用する場合は、合計量が上記範囲となるように配合する。金属化合物(a3)の配合量が0.01重量部未満の場合は有効な作用を起さないし、0.4重量部を超えると発泡等の成形不良を引き起す原因となる。

【0035】《ポリオレフィン樹脂(B)》本発明で用いるポリオレフィン(B)としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなど、それぞれの特性に応じて任意のものが使用できる。水蒸気バリア性、耐衝撃性に優れたポリオレフィン樹脂(B)としては、ポリエチレンが用いられる。また水蒸気バリア性、耐熱性に優れたポリオレフィン樹脂(B)としてはポリプロピレンが用いられる。

【0036】(B)成分としてポリエチレンを使用する場合は、密度0.92~0.97g/cm³、好ましくは0.94~0.97g/cm³、ASTM D1238Dによる190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート[MFR(190℃)]0.01~5g/10分、好ましくは0.01~1g/10分の高分子量の高密度ポリエチレンが好ましい。

【0037】(B)成分として使用するポリエチレンはエチレン単独重合体であっても、エチレンと α -オレフィンとのランダム共重合体であってもよい。後者の場合、 α -オレフィンから導かれる構造単位は10モル%以下、好ましくは5モル%以下であるのが望ましい。上記 α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数3~10の α -オレフ

インがあげられる。

【0038】ポリオレフィン樹脂(B)には、後述の易リサイクル性樹脂組成物(D)が本発明の目的を損わない範囲で混入していてもよい。

【0039】《エチレン・ビニルアルコール共重合体(C)》本発明で用いるエチレン・ビニルアルコール共重合体(C)(以下、EVOHと略記する場合がある)は、エチレンと酢酸ビニル等のビニルエステル類との共重合体のケン化物である。

【0040】エチレン・ビニルアルコール共重合体(C)中のエチレンから導かれる構造単位は15~60モル%、好ましくは25~50モル%、共重合モノマーから導かれる構造単位は85~40モル%、好ましくは75~50モル%であるのが望ましい。

【0041】エチレン含有量が上記範囲にある場合、エチレン・ビニルアルコール共重合体(C)は成形可能温度と分解温度との間に差があり成形が容易であり、かつガス透過抵抗性(ガスバリア性)、機械的性質に優れており、このようなエチレン・ビニルアルコール共重合体(C)からなる層を積層することにより、後述のガス透過抵抗性に優れた多層積層体を得られる。また容易にリサイクルして多層積層体を得ることができ、資源の有効利用が可能になる。

【0042】エチレン・ビニルアルコール共重合体(C)のケン化度は80~100%、好ましくは90~100%であるのが望ましい。ケン化度が上記範囲にある場合、エチレン・ビニルアルコール共重合体(C)は機械的性質、耐油性、耐水性に優れている。

【0043】本発明で使用するエチレン・ビニルアルコール共重合体(C)には、本発明の目的を損わない範囲で他の重合体、例えばナイロン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、アイオノマー樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等が混合されていてもよく、またエポキシ化合物、イソシアネート化合物等で変性されていてもよい。

【0044】《易リサイクル性樹脂組成物(D)》本発明の易リサイクル性樹脂組成物(D)は、前記変性ポリエチレン樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)およびエチレン・ビニルアルコール共重合体(C)を含む組成物である。各成分の配合量は(A)成分2~30重量%、好ましくは4~20重量%、(B)成分97~50重量%、好ましくは94~75重量%、(C)成分1~20重量%、好ましくは2~10重量%であるのが望ましい。

【0045】(A)~(C)の各成分は新品を使用することもできるし、(A)~(C)成分からなる各層が積層された多層積層体のスクラップ、バリ等の不要部分をリサイクル(再利用)して、このようなリサイクル品を各成分の成分原料とすることもできる。リサイクル品を

使用する場合、(A)～(C)のすべての成分を全量リサイクル品から供給することもできるし、新品と混合して使用することもできる。

【0046】上記多層積層体としては、(A)成分からなる層(以下、A層という場合がある)、(B)成分からなる層(以下、B層という場合がある)および(C)成分からなる層(以下、C層という場合がある)が積層された多層積層体を利用できるほか、このような多層積層体を再利用して成形した多層積層体、すなわちA層、B層およびC層に加えて、(A)、(B)および(C)成分の混合樹脂(D)からなるリサイクル層が積層された多層積層体などが利用できる。

【0047】上記の多層積層体を利用する場合は、

(A)～(C)の各層の積層体、または(A)～(C)の各層にこれらのリサイクル品からなるリサイクル層(D)がさらに積層された多層積層体を粉碎し、これを溶融混合して均質化することにより得られる。

【0048】《多層積層体》本発明の多層積層体は、変性ポリエチレン樹脂組成物(A)からなるA層がポリオレフィン樹脂(B)からなるB層と、エチレン・ビニルアルコール共重合体(C)からなるC層との間に積層されている多層積層体；変性ポリエチレン樹脂組成物

(A)からなるA層がエチレン・ビニルアルコール共重合体(C)からなるB層と、易リサイクル性樹脂組成物(D)からなる(D)層との間に積層されている多層積層体；後者にさらにポリオレフィン樹脂(B)からなるB層が積層された多層積層体；ならびにこれらが組合わされた多層積層体などである。

【0049】上記の多層積層体の例としては、(B)／(A)／(C)、(B)／(A)／(C)／(A)／(B)、(D)／(A)／(C)、(B)／(A)／(C)／(A)／(D)、(B)／(D)／(A)／(C)、(B)／(D)／(A)／(C)／(A)／(A)、(B)／(D)／(A)／(C)／(A)／(D)、(B)／(D)／(A)／(C)／(A)／(D)／(B)、(B)／(D)／(A)／(C)／(A)／(C)／(A)／(B)、(B)／(D)／(A)／(C)／(A)／(C)／(A)／(D)、(B)／(D)／(A)／(C)／(A)／(C)／(A)／(D)／(B)などの各層の積層体があげられる。

【0050】これらの中ではポリオレフィン樹脂(B)からなるB層または易リサイクル性樹脂組成物(D)からなるD層が両側の層に積層された多層積層体、特にポリオレフィン樹脂(B)からなるB層が両側の層に積層された多層積層体が好ましい。本発明の多層積層体は、例えば押出シート成形、キャスト成形、インフレーション成形、フロー成形などにより所望の形態に成形することができる。

【0051】多層積層体全体の厚さに対する各層の厚さ

の比率は、接着剤層となる変性ポリエチレン樹脂組成物(A)からなるA層が1～20%、外層となるポリオレフィン樹脂層(B)からなるB層が30～95%、ガスバリアー層となるEVOH(C)からなるC層が1～20%、易リサイクル性樹脂組成物(D)からなるD層が20～60%とするのが好ましい。

【0052】上記の多層積層体において、変性ポリエチレン樹脂層(A)は接着剤層となり、ポリエチレン樹脂(A)からなるA層または易リサイクル性樹脂組成物(D)からなるD層と、エチレン・ビニルアルコール共重合体(C)からなるC層とを接着するために用いられる。B層とD層は接着性が良好であり、直接積層することができる。

【0053】上記の接着剤層として用いる変性ポリエチレン樹脂組成物(A)はリサイクル層となるD層においてはポリオレフィン樹脂(B)とEVOH(C)との相溶化剤としての役割を果たす。この場合変性ポリエチレン樹脂組成物(A)のグラフト変性率が低すぎると、EVOH(C)との接着力が低下するばかりでなく、リサイクル層(D)内での相溶化剤としての機能が低くなり、EVOH(C)の分散粒子径が大きくなり、ひいては多層積層体の機械的強度低下を招く。

【0054】また通常商業生産においてはリサイクル層は熱履歴を何度も受けるため、接着剤層にある程度の酸化防止剤を含まなければ熱劣化を起こし、相溶化剤としての機能が低下するが、本発明では変性ポリエチレン樹脂組成物(A)中に酸化防止剤(a2)を含むため、リサイクル時の熱劣化が防止される。

【0055】一般にEVOH(C)はポリエチレンや変性ポリエチレン樹脂組成物に比べて熱劣化しやすい樹脂であり、黄変やゲル化を起こしやすい。リサイクル使用する場合、外層のPEの触媒残渣に起因して発生する塩酸によってEVOHのゲル化は促進される。EVOH層(C)に隣接する接着剤層(A)に塩酸吸収剤として金属化合物(a3)を配合することにより、この黄変やゲル化を効率的に抑えることが可能である。

【0056】この金属化合物(a3)の配合量が少なすぎると黄変やゲル化を抑えることができない。一方多量に配合した場合は、押出時に発泡して成形不良を引起したり、逆に接着力の低下を招いたり、また多層積層体の機械的強度低下を招くので好ましくない。

【0057】本発明の多層積層体は、優れた層間接着力を示すばかりでなく、リサイクル層の機械的強度低下は少ない。すなわち変性ポリエチレン樹脂組成物(A)は層間接着力とともに、相溶化性を有することから、ポリオレフィン樹脂(B)とEVOH(C)との相溶性が高くなり、易リサイクル性樹脂組成物(D)の均一性が高くなる。このためリサイクル層(D)が押出成形に際して均一かつ安定して成形され、ゲル化その他の不均一成形は起こらず、このため衝撃強度、引張り伸び等の機械

的強度ならびに外観に優れ、黄変性もない。

【0058】《容器》本発明の容器は前記のような多層積層体を容器状に成形したものである。容器の形状としてはタンク、ボトル、カップ、トレイなど、任意の形状のものとすることができる。これらの容器は外層としてポリオレフィン樹脂層(D)、リサイクル層(D)とするのが好ましいが、特にポリオレフィン樹脂層(D)とするのが好ましい。内層も同様とするのが好ましい。

【0059】上記の容器はブロー成形、圧空または真空成形等により成形することができ、タンク、ボトル等の場合はブロー成形により成形することができる。このような容器は特に大型容器として有利に使用でき、例えば自動車のガソリントankとして好適に使用できる。ガソリントankとして使用する場合、層間接着性に優れることから、ガソリンやガソール等を充填しても層間剥離やリサイクル層の劣化を生ずることなく、長期にわたり使用可能である。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面により説明する。図1においてPE層1としてポリエチレン樹脂層(B)からなるB層、EVOH層2としてEVOH(C)からなるC層、接着性樹脂層3として変性ポリエチレン樹脂組成物(A)からなるA層、リサイクル層4として易リサイクル性樹脂組成物(D)からなるD層が用いられている。PE層1またはリサイクル層4とEVOH層2との間に接着性樹脂層3が積層され、隣接するPE層1とリサイクル層4とは直接積層されている。

【0061】図1の多層積層体はガソリントank等の容器に用いられるものであり、PE層1が水蒸気バリア性、耐衝撃性を有し、リサイクル層4もほぼこれに近い特性を有し、EVOH層2がガスバリア性を有し、接着性樹脂層3がこれらの各層の接着性を有するため、ガスバリア性、水蒸気バリア性ととともに、耐衝撃性その他の機械的特性に優れた容器が得られる。

【0062】図1の層構成はガソリントank等の容器に適したものであるが、他の目的の多層積層体の層構成としては、その目的に応じて各層の材質、積層順序等を変更することができる。

【0063】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら制約されるものではない。

実施例1~3

《変性ポリエチレン樹脂組成物の製造》密度=0.92 g/cm³、ASTM D1238DによるMFR(190℃)=2.0 g/10分、1-ブテン含量=4モル%のエチレン・ブテン共重合体100重量部に、無水マレイン酸1.0重量部と過酸化物[パーヘキシン-25 B、日本油脂(株)製、商標]0.08重量部とを混合

し、得られた混合物を230℃に設定した一軸押出機で熔融グラフト変性することによって変性エチレン・ブテン共重合体(MAH-PE-1)を得た。この変性エチレン・ブテン共重合体のグラフト量をIR分析を行ったところ無水マレイン酸グラフト量は0.95重量%であった。また、MFRは0.23 g/10分であった。

【0064】上記変性エチレン・ブテン共重合体(MAH-PE-1)に未変性のエチレン・ブテン共重合体を15:85の重量比でブレンドし、このブレンド物100重量部に対してフェノール系安定剤であるイルガノックス1010(チバガイギー社製、商標)、リン系安定剤であるイルガフォス168(チバガイギー社製、商標)、および合成ハイドロタルサイト(平均粒径=1 μm)を表1に示す割合で配合した。この配合物を1軸押出機で熔融混合して、接着剤層として用いる変性ポリエチレン樹脂組成物を得た。この組成物の物性を表1に示す。

【0065】《対EVOH接着力の評価》エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH:エパールEP-F、(株)クラレ製、商標、MFR(190℃)(ASTM D1238、E)=1.3 g/10分、密度=1.19 g/cm³、エチレン含有量=32モル%、ケン化度=100%)、上記変性ポリエチレン樹脂組成物および高密度ポリエチレン[HDPE:ハイゼックス6200B、三井石油化学工業(株)製、商標、密度=0.958 g/cm³、ASTM D1238DによるMFR(190℃)=0.35 g/10分]を用いて、以下の条件で高さ200mm、内容量500mlの3種5層ブローボトルを成形した。

・成形条件

層構成: PE層/接着剤層/EVOH層/接着剤層/PE層=1/0.2/0.2/0.2/1mm

成形温度: 230℃

【0066】上記ブローボトル側面より15mm幅でサンプルを切り出し、接着剤層のEVOH層に対する接着力(対EVOH接着力)をT-剥離法、剥離速度50mm/分で測定した。結果を表1に示す。

【0067】《リサイクル性の評価》前記ブローボトルを粉砕機を用いて粒状にし、これを再度1軸押出機で熔融混合し、リサイクルペレットを得た。得られたペレットは倉敷紡績(株)製の色差計COLOR 710にてASTM-D2244に準じて黄変度(b値)を測定した。次いで加熱熔融プレス成形機を用いて2mmおよび3mmのプレスシートを成形した。3mmのシートからダンベルで打抜いた試験片についてアイゾット衝撃試験(ASTM D256)により衝撃強度を測定した。2mmのシートからダンベルで打抜いた試験片について引張り試験(ASTM D638)を実施し、伸び率を測定した。

【0068】フィルム外観

L-LDPE〔ネオゼックス2015M、三井石油化学工業(株)製、商標、密度=0.920g/cm³、ASTM D1238DによるMFR(190℃)=1.0g/10分〕とリサイクルペレットを用いて下記2層3層のキャストフィルムを成形し、フィルム外観(目視)および平滑性を調べることによってリサイクルペレットの分散度を観た。

・層構成:L-LDPE/リサイクルペレット/L-LDPE=50/100/50μm

上記リサイクル性の評価結果を表1に示す。

【0069】実施例4、5

実施例1〜3で用いた合成ハイドロタルサイトの代わりにステアリン酸カルシウムを表1に示す割合で使用したこと以外は実施例1〜3と同様に行った。結果を表1に示す。

【0070】実施例6

実施例1〜3に示した変性ポリエチレン樹脂組成物に、さらにエチレン・プロピレンゴム(EPR:密度=0.865g/cm³、ASTM D1238DによるMFR(190℃)=0.5g/10分、エチレン含有量=80モル%)を表1に示す割合で使用したこと以外は実施例1〜3と同様に行った。結果を表1に示す。

【0071】比較例1

実施例1で使用了変性ポリエチレン樹脂組成物の代わ

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成 (重量部)						
変性エチレン・α-オレフィン共重合体	15	15	15	15	20	10
未変性エチレン・α-オレフィン共重合体	85	85	85	85	80	75
EPR	—	—	—	—	—	15
添加剤 (重量部)						
フェノール系安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	0.05
リン系安定剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
合成ハイドロタルサイト	0.03	0.1	0.2	—	—	0.1
ステアリン酸カルシウム	—	—	—	0.1	0.3	—
組成物の物性						
密度(g/cm ³)	0.921	0.921	0.921	0.921	0.921	0.912
MFR(g/10分)	1.4	1.6	1.5	1.5	1.6	1.3
グラフト量(重量%)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.20	0.10
対EVOH接着力(kg/15mm幅)	11	13	12	10	14	20
リサイクル性						
衝撃強度(J/m)	42	53	58	48	52	48
引張り伸び(%)	480	470	500	350	420	400
黄変度(—)	5	3	3	2	3	4
フィルム外観	○(良好)	○(良好)	○(良好)	○(良好)	○(良好)	○(良好)

りに、表2に示す割合で配合した組成物を使用した以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。表2の結果からわかるように、接着力が低くかつ相溶化剤としての機能が低く、リサイクル性評価においても良好な結果は得られなかった。

【0072】比較例2

実施例1で使用了合成ハイドロタルサイトを配合しなかったこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。表2の結果からわかるように、EVOHの劣化に起因する黄変が著しく、かつリサイクル性評価におけるフィルム外観も不良であった。

【0073】比較例3

実施例1で使用了合成ハイドロタルサイトの配合量を0.5重量部に増加した以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。表2の結果からわかるように、ブロー成形時に接着剤層が発泡し、成形品を得ることができなかった。

【0074】比較例4

実施例1で用いた変性ポリエチレン樹脂組成物の代わりに、グラフト量の多い組成物を使用する以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0075】

【表1】

【0076】

【表2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組成 (重量部)				
変性エチレン・ α -オレフィン共重合体	3	15	20	100
未変性エチレン・ α -オレフィン共重合体	97	85	80	—
EPR	—	—	—	—
添加剤 (重量部)				
フェノール系安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05
リン系安定剤	0.10	0.10	0.10	0.10
合成ハイドロタルサイト	0.1	—	0.5	0.1
ステアリン酸カルシウム	—	—	—	—
組成物の物性				
密度 (g/cm^3)	0.920	0.921	0.921	0.922
MFR ($\text{g}/10\text{分}$)	1.8	1.5	1.6	0.23
グラフト量 (重量%)	0.03	0.14	0.20	0.95
対EVOH接着力 ($\text{kg}/15\text{mm幅}$)	1	8	成形時発泡のた めの測定不可	17
リサイクル性				
衝撃強度 (J/m)	25	38	—	30
引張り伸び (%)	100	350	—	150
黄変度 (—)	3	20	—	18
フィルム外観	× (ゲル多発)	△ (流れムラ が見える)	—	× (ゲル多発)

【0077】

【発明の効果】本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物は、特定の変性ポリエチレン樹脂、酸化防止剤および金属化合物を特定量含むため、ポリオレフィン樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体との層間接着性に優れるとともに、両者の相溶性にも優れ、このためこれらの各層からなる多層積層体をリサイクル材として多量に使用することが可能になる。

【0078】変性ポリエチレン樹脂としてエチレン・ α -オレフィン共重合体のグラフト変性物を用いることにより、上記の接着性および相溶性はさらに高くなり、特にポリエチレン樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体との接着性および相溶性が高くなる。

【0079】本発明の易リサイクル性樹脂は前記変性ポリエチレン樹脂組成物、ポリオレフィン樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体からなるため、変性ポリエチレン樹脂組成物によりポリオレフィン樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体の相溶性が改善されて、これらが均一に分散しており、リサイクル材として多量に用いることが可能であり、リサイクル材として用いた場合は耐衝撃強度その他の機械的特性などポリオレフィン樹脂とほぼ同等の特性が得られる。

【0080】変性ポリエチレン樹脂としてエチレン・ α

-オレフィン共重合体のグラフト変性物を用いることにより、上記の特性はさらに高くなり、特にポリエチレン樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体との組成物をリサイクルする際に優れた特性を示す。

【0081】本発明の多層積層体はポリオレフィン樹脂からなる層および/または前記易リサイクル性樹脂組成物からなる層と、エチレンビニルアルコールからなる層との間を変性ポリエチレン樹脂組成物で接着するように構成されるため、層間接着性に優れ、各層の特性が発揮される状態で一体化し、層間剥離を起こすことのない積層体を得られ、リサイクル層もポリオレフィン樹脂層とほぼ同等の特性を維持することができる。

【0082】本発明の容器は上記多層積層体からなるため、ガソリン等を充填しても層間剥離は生じることがなく、耐衝撃強度、ガスバリアー性等の特性に優れた容器が得られる。

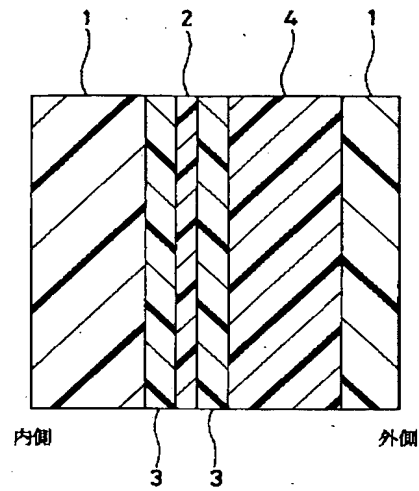
【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態の多層積層体の断面図である。

【符号の説明】

- 1 PE層
- 2 EVOH層
- 3 接着性樹脂層
- 4 リサイクル層

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 8 K	3/24	K E D		C 0 8 K	3/24	K E D
	3/34	K E F			3/34	K E F
	5/00				5/00	
	5/098	K E P			5/098	K E P
C 0 8 L	23/00	L C G		C 0 8 L	23/00	L C G
	29/04	L G T			29/04	L G T
	51/06	L L D			51/06	L L D